

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/093775 A1

- (51) 国際特許分類: H01J 9/02,
B82B 3/00, G01N 13/16, H01J 1/304
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005408
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-096008 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP
特願2004-253159 2004 年 8 月 31 日 (31.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西林 良樹

(NISHIBAYASHI, Yoshiki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 宮崎 富仁 (MIYAZAKI, Tomihito) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 服部 哲也 (HATTORI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒2448588 神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地住友電気工業株式会社横浜製作所内 Kanagawa (JP). 今井 貴浩 (IMAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP).

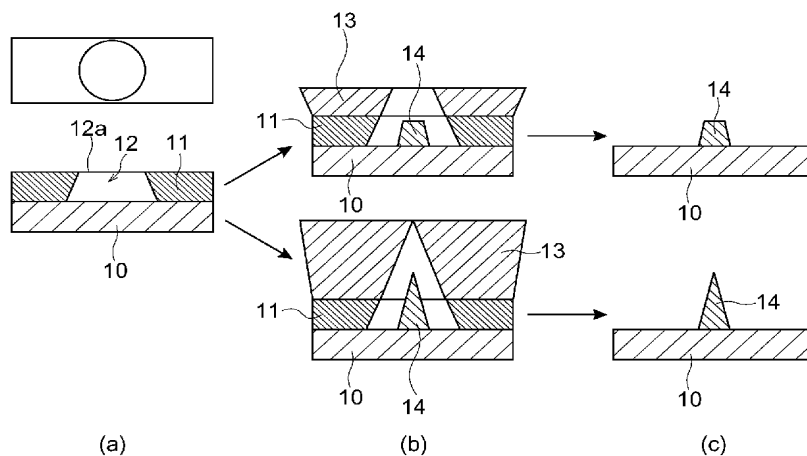
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 10 番 6 号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING CARBONACEOUS MATERIAL PROTRUSION AND CARBONACEOUS MATERIAL PROTRUSION

(54) 発明の名称: 炭素系材料突起の形成方法及び炭素系材料突起



(57) Abstract: A method for forming a carbonaceous material protruding structure, which includes a process of coating a diamond board (10) with a resist (11), a process of opening a hole (12) on the resist (11) applied and processing a wall (12b) of the hole (12) to reversely taper it from an opening part (12a) to a bottom side, a process of depositing a mask material from the side of the opening part (12a) and forming a mask deposit (14) inside the hole (12), a process of lifting off the mask material (13) deposited on the resist (11) with the resist (11), and a process of etching the diamond board (10) using the mask deposit (14) as a mask and forming a carbonaceous material protrusion. The method for forming the carbonaceous material protruding structure for providing a fine and sharp-angle protruding leading edge, the protrusion having a high aspect ratio and a board plane which is flat except the protrusion, and the carbonaceous material protruding structure are provided.

[続葉有]

WO 2005/093775 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

ダイヤモンド基板(10)上にレジスト(11)を塗布する工程と、当該塗布したレジスト(11)に所定の配置規則に従って穴(12)を開け、その穴(12)の壁(12b)は開口部(12a)から奥側に向かって逆テーパになるように加工する工程と、開口部(12a)側からマスク材料を蒸着し、穴(12)の内部にマスク蒸着物(14)を形成する工程と、レジスト(11)上に蒸着されたマスク材料(13)をレジスト(11)と共にリフトオフする工程と、マスク蒸着物(14)をマスクとしてダイヤモンド基板(10)をエッチングし、炭素系材料突起を形成する工程とを含む炭素系材料突起構造の形成方法。

本発明により、突起先端が微小で突起先端が鋭角となり、突起のアスペクト比が高く、突起以外の基板面は平坦となるための炭素系材料突起構造の形成方法及び炭素系材料突起構造を提供することができる。

明 細 書

炭素系材料突起の形成方法及び炭素系材料突起

技術分野

[0001] 本発明は、炭素系材料突起の形成方法及び炭素系材料突起構造に関する。

背景技術

[0002] これまで、ダイヤモンドの突起構造を形成する場合、Siの異方性エッチングの窪んだ型にダイヤモンドを形成して、Siを除去し、多結晶ダイヤモンドのピラミッドを形成する方法があった(例えば、下記非特許文献1参照)。しかし、この方法を電子放出素子に利用する場合、先端粒径を小さくする必要から突起は多結晶となり、突起内部に粒界が存在するために、電子の輸送がスムーズでなく、NEA表面から効率よく電子の放出ができない問題点があった。また、近接場光プローブに利用する場合にも、多結晶であれば粒界や個々の結晶のひずみによる光の散乱で、光の伝播がスムーズでないという問題もあった。また、突起の角度があまり鋭くない(70度程度)という欠点もあった。

[0003] そこで、単結晶を用いたピラミッドを形成する方法や種々の形状の突起を形成する方法が開発された(例えば、下記非特許文献2参照)。その方法はダイヤモンドの表面に微小な円柱を形成し、その円柱上に成長パラメーターを制御しながら、ダイヤモンドをエピタキシャル成長して、先端が尖ったピラミッド状の突起を作るというものである。また、その微小円柱突起をさらにエッチングして、尖鋭化する方法も報告されている。さらに、Alマスクを使って2段階のローソク型の突起を形成する方法も報告されている(例えば、下記非特許文献3、非特許文献4参照)。また、ダイヤモンドを加工して突起を形成する先行文献(非特許文献5)もある。

非特許文献1:K. Okano, K. Hoshina, S. Koizumi and K. Nishimura, "Diamond and Related Materials 5" (1996) 19-24

非特許文献2:Y. Nishibayashi, H. Saito, T. Imai and N. Fujimori, "Diamond and Related Materials 9" (2000) 290-294

非特許文献3:西林良樹、安藤豊、古田寛、小橋宏司、目黒貴一、今井貴浩、平尾

孝、尾浦憲治郎、「SEIテクニカルレビュー(2002年8月号)」

非特許文献4:Yoshiki. Nishibayashi, Yutaka Ando, Hiroshi Furuta, Natsuo Tatsumi, Akihiko Namba and T. Imai, “Sumitomo Electric Industries Technical Review, No. 57” (2004) 33–36

非特許文献5:E. S. Baik, Y. J. Baik and D. Jeon, “Thin Solid Films 377–378” (2000) 299–302

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] ローソク型の突起のアスペクト比が高く、しかも非常に高密度で、先端も非常に鋭角に尖った突起を形成するのに有力な形状である。しかしながら、これらの突起一つはせいぜい $1\mu\text{m}$ 角のものであり、同じ方法で、それ以上に小さいものを形成することは困難で、実際に形成しても精度よく同じものは形成できなかった。すなわち、一つの突起は単結晶で、突起が整列しており、突起が10%以内で非常に均一で、先端が鋭角(45度以下)で、アスペクト比が高く、突起以外の基板面は平坦で、 $1\mu\text{m}$ 角に4個以上の突起を形成するという課題などを満たすことには全く適用できなかった。
- [0005] ローソク型突起を形成するためにAIを用いることはすでに開示されているが、以上の課題を達成するための精度はまったく良くはなかった。他の材料をマスクに用いると、非特許文献5に示すように鋭角な先端を形成することも困難となる。微小な先端径の精度を上げるために精度の良い微小なマスクを必要とする。300nm以下の径のパターンを配列したマスクについてはこれまで前例がなく、50nm以下のパターンを配列したマスクについては全く未知であった。さらに、突起の高さが10%以内で均一で、 $1\mu\text{m}$ 角に4個以上の突起を形成することを満たす方法についても不明であった。
- [0006] 本発明では、ダイヤモンド基板といった炭素系材料基板上に形成された突起先端が微小で突起先端が鋭角となり、突起のアスペクト比が高く、突起以外の基板面は平坦となるための微小な精度良い微細マスクを形成できる、炭素系材料突起構造の形成方法及び炭素系材料突起構造を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 前述の課題に鑑み本発明者らは、非常に微細な鋭角な突起を得るためのダイヤモンド用のマスクとして円錐状微細マスクを用いることを見出した。本発明はこの知見に基づいてなされたものである。
- [0008] 本発明の一側面に係る炭素系材料突起の形成方法は、(1)炭素系材料基板上にレジストを塗布する工程と、(2)当該塗布したレジストに所定の配置規則に従って配列された穴を形成する工程であって、該穴は、該穴の開口部から該穴の底に向かって逆テーパになる壁面を有しており、(3)前記炭素系材料基板上にマスク材料を蒸着し、前記穴の内部にマスク蒸着物を形成する工程と、(4)前記レジスト上に蒸着されたマスク材料を前記レジストと共にリフトオフする工程と、(5)前記マスク蒸着物をマスクとして用いて前記炭素系材料基板をエッチングし、一又は複数の炭素系材料突起を形成する工程とを含む。
- [0009] 本発明の一側面に係る炭素系材料突起の形成方法によれば、開口部から奥側に向かって逆テーパになるように形成されている穴の開口部側からマスク材料を蒸着するので、突起先端が鋭角でアスペクト比が高いマスク蒸着物を規則正しく形成できる。
- [0010] また本発明の一側面に係る炭素系材料突起の形成方法では、前記炭素系材料突起は、所定の配置規則に従って配列されており、前記炭素系材料突起の個々の投影径は300nm以下であり、前記炭素系材料突起の密度は4個/ μm^2 以上であることが好ましい。
- [0011] また本発明の一側面に係る炭素系材料突起の形成方法では、炭素系材料突起は円錐状であることも好ましい。
- [0012] また、本発明の別の側面に係る炭素系材料突起の形成方法は、(1)炭素系材料基板上に、シリコン系窒化物(SiN_x : $0 < x < 1.33$)又はシリコン系窒化酸化物(SiO_xN_y : $0 < x < 2$, $0 < y < 1.3$)からなる膜を形成する工程と、(2)前記炭素系材料基板上に形成された前記膜上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィー又は電子線露光によってドット状のレジストパターンを形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記膜を加工する工程と、(3)前記加工された膜を含むエッチングマスクを用いて前記炭素系材料基板をエッチングし、炭素系材料突起を形成する工程とを含む。

- [0013] 本発明の別の側面に係る炭素系材料突起構造の形成方法によれば、炭素系材料突起をエッチングするためのマスクとしてシリコン系窒化膜又はシリコン系窒化酸化膜を用いるので、微小で且つ位置寸法精度の高いマスクを規則正しく形成できる。
- [0014] 本発明の更なる別の側面に係る炭素系材料突起構造は、各炭素系材料突起の先端径が100nm以下であり、各炭素系材料突起の突起密度が4個/ μm^2 以上であり、所定の配置規則に従って並んでいる複数の炭素系材料突起を含む炭素系材料突起構造であって、該突起先端は該突起根元に比べて細くなっている。
- [0015] また、本発明の更なる別の側面に係る炭素系材料突起は、略円錐状に形成され、所定の配置規則に従って形成された複数の炭素系材料突起を含み、各炭素系材料突起の頂角が39度以下である。
- [0016] また、本発明の更なる別の側面に係る炭素系材料突起では、各炭素系材料突起の先端径が50nm以下であり、前記炭素系材料突起の高さの均一性が $\pm 5\%$ 以内であることも好ましい。上記の突起高さの均一性とは、複数の突起の平均高さ(または、突起高さの設計値)を基準とした突起高さの分布範囲(誤差範囲)を意味する。
- [0017] また、本発明の更なる別の側面に係る炭素系材料突起では、前記炭素系材料突起の突起密度が4個/ μm^2 以上であることも好ましい。

発明の効果

- [0018] 本発明の炭素系材料突起構造によれば、非常に高さ均一性が良いことが作製原理上から理解できる。また、尖る中心は突起の中心軸からぶれていないので、デバイスを作製する場合も再現性がよい。さらに微小サイズであるので、突起を高密度に並べたエミッタを作製することができ、電流密度をこれまで以上に大きくできる。突起のアスペクト比を大きくすることと高密度にすることが同時にできる。先端の中心軸の精度、高さバラツキが極めて小さいなどの特徴があり、電子放出特性に大きく効果を発揮する。このような均一な突起は電子放出素子、原子プローブ、近接場光プローブにおいて特に重要な部品となり得る。このような電子放出素子は、電子銃、電子管、真空管、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)などに応用可能である。また、このような原子プローブや近接場光プローブは、STM、AFM、SNOM等やこれらの原

理を用いた電子機器に応用可能である。

図面の簡単な説明

[0019] 本発明の上記の目的および他の目的、特徴、並びに利点は、添付図面を参照して進められる本発明の好適な実施の形態の以下の詳細な記述からより容易に明らかになる。

[図1](a)部、(b)部および(c)部は、本実施形態の微小突起マスクの形成方法を説明する図である。

[図2](a)部および(b)部は、本実施形態の微小突起マスクの形成方法を説明する図である。

[図3](a)部、(b)部、(c)部、(d)部、(e)部、(f)部および(g)部は、本実施形態の微小突起マスクの別の形成方法を説明する図である。

[図4](a)部および(b)部は、本実施形態の微小突起マスクにより形成した突起を説明する図である。

[図5]形成された突起を説明する図である。

[図6]形成された突起と特性を説明する図である。

[図7]形成された突起を説明する図である。

[図8](a)部、(b)部および(c)部は、形成された突起を説明する図である。

[図9]形成された突起を説明する図である。

[図10]形成された突起を説明する図である。

[図11]形成された突起と特性を説明する図である。

[図12]突起を形成する条件を説明する図である。

[図13]形成された突起と特性を説明する図である。

符号の説明

[0020] 10…ダイヤモンド基板、11、16…レジスト、12…穴、13…金属、14…蒸着物、15…シリコン系窒化膜又はシリコン系窒化酸化膜

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明の知見は、例示のみのために示された添付図面を参照して以下の詳細な記述を考慮することによって容易に理解することができる。引き続いて、添付図面を

参照しながら本発明の実施の形態を説明する。可能な場合には、同一の部分には同一の符号を付する。

[0022] 本実施形態の炭素系材料突起の形成方法について説明する。図1の(a)部に示すように、ダイヤモンド基板10上にレジスト11(フォトリソグレイムあるいは電子線用レジスト)を塗布し、側壁の表面12bが開口部12aから底12cに向いて若干逆テーパ型になるようにレジストに微細な穴12を開ける。ポジ型のレジストで逆テーパの側壁面は実現しやすいので、電子線用レジストが好適である。

[0023] その後、図1の(b)部に示すように、蒸着により金属13(マスク材料)を形成する。金属13の膜厚はレジスト膜厚よりも小さい。この場合、穴12が埋まるまで蒸着すると穴12の内部にできた蒸着物14(マスク蒸着物)はほぼ円錐状の柱となる(図1の(b)部の下段参照)。穴12が埋まるまでに蒸着をやめてもよく、その場合は蒸着物14は円錐台となる(図1の(b)部の上段参照)。その後、レジスト剥離液などでレジスト11を剥離または除去して、規則正しく配列された突起を有するマスクが形成される。マスク材料は剥離液などでエッチングされない材質が好ましい。

[0024] その後、円錐あるいは円錐台の蒸着物から成るマスクを用いて(図2の(a)部参照)、ダイヤモンドをエッチングする。その結果、ダイヤモンドの円錐の微小な柱(炭素系材料突起)を形成できる(図2の(b)部参照)。マスクの形状が円錐あるいは円錐台であることが重要であり、マスクの形状が転写されて、ダイヤモンドの円錐突起などが形成される。また、マスク材料とダイヤモンドのエッチング選択比が大きいことが好ましい。なぜなら、突起の背が高くなり、鋭角な突起を形成することができるからである。

[0025] 例えば、マスク材料としてAu、Mo、Wなどが利用できる。ただし、ダイヤモンドのエッチングは酸素を含むガスを用いる必要がある。ArやN₂を多く含むガスを用いる場合、ArやN₂の含有比率(流量比)は10%未満(例えば、酸素:100sccm、Ar又はN₂:10sccm)であることが好ましい。なぜなら、マスク材料が早く小さくなり、選択比が大きくならず、突起の角度も45度以下の小さい値が得られないからである。

また、リフトオフのためのレジストはダイヤモンドの上に直接形成することもできるが、その間に下敷きのための金属など層を形成しておいてもよい。それはダイヤモンドの導電性が低くて、チャージアップの恐れがある場合に、この層を利用すると効果があ

る。微細加工精度向上にはチャージアップしないことは重要である。また、この層を用いると、マスクとなる突起材料とダイヤモンドの密着性を向上できる場合もある。しかしながら、突起を形成後、下敷きのための金属を除去することが必要である。

[0026] 従って、マスク材料が除去されず、下敷き材料が除去される条件があることが必要となってくる。マスク材料がAuで下敷き材料がTiやMoという選択などはこの条件を満たす。マスク材料としてはAuやPtのように薬品耐久性のある材料を用いることが好ましい。マスク材料はリフトオフで形成されるので、基本的にどのような材料でも作製できる。

[0027] マスク材料としては、シリコン系酸化物(例えば SiO_2 や SiO_x)、シリコン窒化酸化物(例えば SiO_xN_y)、或いはシリコン窒化物(例えば SiN_x)なども利用できる。これらのマスク材料の形成方法はEB蒸着法などが好ましい。ここで、 SiO_x の x は $0 < x < 2$ であり、 SiO_xN_y の x と y は $x = z \times x_1$ 、 $y = (1 - z) \times y_1$ 、 $0 < x_1 < 2$ 、 $0 < y_1 < 1.33$ 、 $0 < z < 1$ であり、 SiN_x の x は $0 < x < 1.33$ を満たす数値であることが好ましい。

[0028] ここで、具体的にマスク材料を例示しながら、本突起マスクの形成方法を説明する。図1の(a)部に示しているように、まず、ダイヤモンド基板10上にレジスト11を塗布し、テーパー付き穴12を電子線露光によって開ける。そこに、AuあるいはMoを金属13蒸着し、次第に先端が細くなる形状を形成する(図1の(b)部参照)。この形成方法を用いると、非常に微細な突起を(300nm以下に)形成することができ、このサイズはこれまでに実現されていなかった。

[0029] 金属13をダイヤモンドなどをエッチングするためのマスクとすることも検討された例はなかった。非常に尖った突起状のマスクはその下部にできる突起状のダイヤモンドを形成するための好適なマスクとなる。しかも、突起角度が小さい場合でも、選択比の調節によってダイヤモンドの突起の角度を制御できることは重要である。

[0030] CF_4 を微量に添加した酸素ガス中で、微細に加工された突起の配列を含むマスクを用いてダイヤモンドをエッチングして、マスクのパターンサイズよりも微小なサイズの先端を有する突起を形成した(図2の(b)部参照)。できたダイヤモンドの突起は、先端が細くなったアスペクト比の2以上であり、突起の背は高い。形成されたダイヤモンドの突起先端はほぼ中央に位置し、突起の中心部分の位置精度は非常によく、突起

の高さの精度もよい。

- [0031] 本ダイヤモンド突起のサイズはマスクのサイズに依存するので、 μm サイズのものも作製可能である。しかしながら、最大径が300nm以下のサイズの突起を形成することができることが重要である。それは以下の理由による。
- [0032] $1\mu\text{m}$ サイズの大きさのマスクを削って100nm以下の先端のマスクを形成することを考えると、マスクが削られる際に徐々にパターンサイズ精度が落ちてくる。エッチング精度が10%よりも優れていても先端径と同じ程度のばらつきを生じてしまう。5%より優れた精度にするためには、0.5%より優れたエッチング精度が必要である。これは現実的には困難である。
- [0033] 一方、マスクのパターンサイズが300nm以下のサイズであれば、エッチングばらつきが10%でも100nmの先端を形成するために30%のバラツキとなり、エッチングばらつきを1%にすれば、3%のばらつきを実現する。これなら所望の突起を実現可能である。従って、本エミッタのためのマスクのパターンは300nm以下のものとなる。
- [0034] このような突起形状のマスクパターンを使ってダイヤモンドをエッチングすると、非常に細い先端のとがった突起が形成でき、しかも、全体の幅のサイズが300nmよりも小さいにもかかわらず、非常に位置精度もよく形成できる。
- [0035] 突起マスクのアスペクト比(高さ／直径)はエッチング選択比と関係しているので、このアスペクト比が低くてもマスクとして利用できる。形成されたダイヤモンド突起のアスペクト比が2以上であることが好ましい。
- [0036] 実際に微小なサイズの突起を形成すると、マスクの直径を150nmにしてダイヤモンドの突起を形成すると、太さ150nmの先端径10nm以下の突起を形成することができた。このような微小突起は $1\mu\text{m}$ 角に4個の密度で突起を形成することができた。
- [0037] 本方法では、ダイヤモンドと突起材料との選択比が大きく取れるので、非常にアスペクト比の高い突起を形成することができる。マスクのパターンサイズが100nm以下と非常に小さいものを形成できる技術であるので、形成されたダイヤモンド突起の先端にマスクが残るようにエッチングをやめても、ダイヤモンド突起の先端はマスクパターンのサイズ以下となり、非常に小さい先端を有するダイヤモンド柱を形成でき、高さバラツキも基板の表面粗さ程度に小さくすることができる。

- [0038] 次に、エミッタ密度に関して高密度化が重要である理由について以下に述べる。1 μm 径の突起を形成したとき、エミッタ高さは少なくとも2 μm 以上となり、エミッタ密度は突起間隔も勘案して、せいぜい250,000個/ mm^2 である。これは1本から安定して出せる電流を0.1 μA として、25mA/ mm^2 となる。この値は、熱陰極材料を用いる従来のエミッタにおける放出電流密度が100mA/ mm^2 程度であることと比較すると、小さいものである。
- [0039] しかし、300nm径以下の突起を形成すると、突起間隔が500nm程度に小さくでき、エミッタ密度は1,000,000個/ mm^2 以上まであげられる。そうすると、電流密度は100mA/ mm^2 以上にもなり、従来のエミッタ以上の電流密度のデバイスを形成することができるようになる。従って、密度が1 μm 角内に4本以上のエミッタを形成することは、これを境に有意義なデバイスを形成できることになる。これまでは、そのような密度のエミッタを形成する方法は提案されていなかった。さらに、200nm径以下であるなら、1 μm 角内に6.25本以上となり、明らかに有効である。
- [0040] ここで、ダイヤモンドエミッタは、アスペクト比の高い突起が規則性をもって配列されているものをさしている。なぜなら、アスペクト比1以下の低い突起は、ゲート電極を有する構造のエミッタでは、突起と基板と間で大きな容量を発生し、エミッタの高周波動作の妨げとなる。また、セルフアラインでゲートを作製するエミッタでは、突起のアスペクト比が低いとエミッタ周辺に穴を開けることが困難となるからである。また、突起がランダムに位置しているエミッタも好ましくない。なぜならランダムなエミッタは電流値の局部集中を避けることができず(電流に均一分散が設計できない)、これは、大電流を出そうとするエミッタにおいて妨げとなる。
- [0041] 以上のようなエミッタは、本実施の形態に係るマスクを用いてダイヤモンドを、酸素を用いるドライエッチングで加工することによって得ることができる。
- [0042] 微細突起を実現するためには、基板の平坦性は非常に良好なものである必要がある。成長したままの(as-deposited)多結晶ダイヤモンドでは到底所望の平坦性は得ることができない。100nmより小さい平坦性が必要であることは、形成しようとする突起のサイズ1 μm から理解される。200nmサイズの突起も形成可能であるので、好ましくは20nmより小さい平坦性が必要である。数nmの基板平坦度を実現することは可

能であるので、この基板を使うことは有益である。このような平坦性を有する基板は単結晶である方が形成しやすいが、多結晶であってもかまわない。

[0043] さらに、突起自体は、キャリアが消滅せずに突起柱の先端まで到達する必要があるため、単独の単結晶であることが好ましい。これまでのサイズの突起において多結晶よりも単結晶の方が好ましいのは、突起中に結晶粒界が含まれないようにするためである。しかしながら、本発明の突起は非常に小さいものであるため、多結晶の基板であってもかまわない。前記の理由により、粒径の多結晶は、突起のサイズよりも大ききことが好ましい。同じ理由で、単結晶以外の基板として、高配向の多結晶ダイヤモンドはランダムな配向の多結晶より好ましいし、また、ヘテロエピタキシャル基板は、高配向の多結晶ダイヤモンドよりさらに好ましい。

[0044] 以上の説明はダイヤモンド基板でなくとも、非常に高い平坦性(100nm以上、好ましくは20nm以上の平坦性)を有する炭素系材料、例えば、DLC、a-CN膜、a-C膜、CNT/SiC、グラファイト/SiCに適用できる。

[0045] 以上、リフトオフを用いた形成方法について説明しながら、300nmサイズの微細突起を1 μ m角に4個以上の高密度に形成することの有用性を説明した。引き続いて、リフトオフを用いずに、エッチング加工を用いてマスクを形成する炭素系材料突起の形成方法を説明する。

[0046] まず、図3の(a)部(平面図)及び図3の(b)部(断面図)に示すように、ダイヤモンド基板10上にシリコン系窒化膜(又はシリコン系窒化酸化膜)15を成膜する。ここで、膜15のシリコン系窒化物 SiN_x の x は $0 < x < 1.33$ であり、シリコン系窒化酸化物 SiO_xN_y の x と y は $x = z \times x_1$ 、 $y = (1 - z) \times y_1$ 、 $0 < x_1 < 2$ 、 $0 < y_1 < 1.33$ 、 $0 < z < 1$ を満たす数値である。 z は0.3以上が特に好ましい。また、膜15は、EB蒸着などのPVD(物理蒸着法、スパッタリング法)によって成膜されても良いが、均一性や制御性、形成速度の点で、CVD(化学蒸着法)を用いて堆積されることがより好ましい。

[0047] その後、図3の(c)部(平面図)及び図3の(d)部(断面図)に示すように、膜15上にレジスト(フォトリソレジストあるいは電子線用レジスト)を塗布し、フォトリソグラフィー又は電子線露光によってドット状(実質的には円形が好ましいが、他の形状でもよい)のレジストパターン16を形成する。このとき、ドット状のレジストパターン16を所定の配置

規則に従って複数形成する。その後、図3の(e)部に示すように、ドット状のレジストパターンを有するマスク16を用いて、膜15をドライエッチングにより加工する。エッチングガスとしては、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 SF_6 ガスなどを用いるとよい。なお、ドット状パターンにエッチング加工された膜15の立体形状は、本実施形態では円柱状となっているが、円錐状や円錐台状でもよい。

[0048] その後、膜15をエッチング加工して形成されたドット状パターンを含むマスクを用いて、ダイヤモンド基板10をエッチングする。その結果、ダイヤモンドの円錐の微小な突起(炭素系材料突起)を形成できる(図3の(f)部及び図3の(g)部参照)。図3の(f)部に示すように、膜15が残った状態でエッチングを終了してもよい。この場合、円錐台状の炭素系材料突起が形成される。また、図3の(g)部に示すように、膜15が完全に除去されるまでエッチングを行っても良い。この場合、先端の尖った円錐状の炭素系材料突起が形成される。

[0049] 本発明者らは、以下の両条件が整えば微細な鋭い尖鋭突起を形成できることを更に見出した:非常に微細なマスクを精度よく形成することができるということ;炭素系材料(本実施形態ではダイヤモンド)をエッチングする際にマスク材料の縦方向と横方向のエッチングを制御できるということ。そして、本発明者らは、その両方の条件をダイヤモンドに対して満たすマスク材料として、シリコン系窒化膜(SiN_x 膜)或いはシリコン系窒化酸化膜(SiO_xN_y 膜)が好適であることを見出した。本発明者らの実験によれば、シリコン酸化膜(SiO_x 膜)では両方の条件を満たすことができなかった。

[0050] 本発明者らは、シリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜が両方の条件を満たすことができる理由として、紫外光の透過率が低いことや非晶質であることが有利に作用していると推測している。すなわち、フォトリソグラフィー技術では紫外感光性を利用して微細なパターンニングを行うが、マスク材料に紫外光透過性があると紫外光が隣のパターンにもれるので、パターンニングの精度が落ちる。これに対して、シリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜は紫外光の透過率が低いので、高い精度でパターンニングを行うことができる。なお、シリコン系酸化膜では、紫外光透過性によって微細パターンニングが困難となる。

[0051] また、マスク材料の条件としては、上記の他にも、下記の事項が重要な条件である:

ダイヤモンドとのエッチング選択比が取れる(すなわち、マスク材料のエッチング速度がダイヤモンドのエッチング速度よりも小さい)こと;レジストとのエッチング選択比が大きく取れる(すなわち、マスク材料のエッチング速度がレジストのエッチング速度よりも十分に大きい)こと。 SiO_2 は、ダイヤモンドのマスク材料としては前者の条件を満たすが、後者の条件を満たさない。一方、本発明者らは、上記組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜はこれらの条件を共に満たし、非常に良好なマスクとしての役割を果たすことを見出した。

[0052] また、更なる条件として、マスク材料の膜質が非晶質であることが挙げられる。マスク材料が結晶質である場合、マスクに対するエッチング速度に異方性が生じ、マスクパターンの寸法や形状を均一に形成することが困難となる。結晶質であると粒界が存在することもその理由である。非晶質であれば、粒界もなく均一な寸法及び形状でマスクにパターン形成できる。上記組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜は、上記の条件を満たしている。

[0053] また、前述したように、上記組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜の有利な点は、レジストをマスクとしてドライエッチングできることである。本発明者らは、上記組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜を CF_4 を含む酸素ガス中でエッチング可能とする条件を見出しており、これらシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜は、レジストマスクを用いてエッチング加工できるという条件を満たしている。レジストのパターニングにはフォトリソグラフィー技術を用いてもよく、電子線リソグラフィー技術を用いてもよい。いずれを用いても、レジストマスクのパターンサイズを揃えることができ、任意に配列されたパターンを形成できるので、シリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜は有効である。一方、 SiO_2 膜では、ドライエッチングであってもレジストと SiO_2 膜との選択比が大きく取れない(すなわち、 SiO_2 膜のエッチング速度がレジストのエッチング速度よりも十分に大きくない)。従って、非常に薄い膜しかパターン形成ができない。或いは、円柱形状のパターン形成ができない。そのようなマスクでは、本発明者らの実験によれば、尖鋭な炭素系材料突起が形成できないことがわかった。

[0054] なお、金属材料の大部分は、レジストのマスクを用いてエッチングできるので、上記

した条件(金属とレジストとの選択比が大きく取れる)は満たしているが、これらの金属でも、以下に説明する条件を満たせない。

[0055] 上記組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜からなるマスクを用いるエッチングでは、ダイヤモンドなどの炭素系材料をエッチングする際にマスクのエッチングが横方向に進み、マスク自体が円錐状又は円錐台状となる。故に、ダイヤモンドの突起を円錐状又は円錐台状に加工することができる。また、マスクのエッチング速度はダイヤモンドのエッチング速度と比べて大きくはないので、鋭角な頂点を持つ円錐形状のダイヤモンド突起を形成できる。また、この頂点の角度や突起の高さは、エッチング条件を調整することによって制御できる。このように、本発明者らの実験によれば、シリコン系窒化膜又はシリコン系窒化酸化膜を用いると、当初のマスクが円柱形状であっても、ダイヤモンドをエッチングする際にマスク自体の横方向のエッチングが進み、円錐形状のダイヤモンド突起が形成されることが見出された。これに対して、金属材料を用いたマスクではダイヤモンドのエッチングの際に横方向のエッチングがされないものが多く、図3に示した製法ではダイヤモンド突起が円柱状となる。ただし、図1に示したようにリフトオフで円錐型の金属マスクを作ると、炭素系材料(ダイヤモンド基板10)に対する横方向のエッチングが見かけ上進むこととなり、円錐形状または円錐台状のダイヤモンド突起を形成できる。

[0056] 実際に微小なサイズのダイヤモンド突起を形成するときSiNのマスクを用いると、後の実施例に示すように以下のようなダイヤモンド突起を形成できる:先端径が40nm以下;頂角が 32° 以下;突起高さの均一性が $\pm 3\%$ 以下。そして、このような微小突起を $1\mu\text{m}$ 角に4つ形成することができた。また、マスクとしてSiONを用いた場合には、後の実施例に示すように、以下のようなダイヤモンド突起を形成できる:先端径が50nm以下;頂角が 39° 以下;突起高さの均一性が $\pm 5\%$ 以下。そして、このような微小突起を $1\mu\text{m}$ 角に4つ形成することができた。

[0057] 以上に説明したように、シリコン系窒化膜又はシリコン系窒化酸化膜から成るマスクを用いる炭素系材料突起の製造方法によれば、円柱形状のマスクであっても、下記のものを満たす微細なダイヤモンド突起を形成できる:位置寸法精度に優れ;先端が非常に鋭い。また、ダイヤモンドをエッチングする際のエッチング条件を調整すること

によりマスクとダイヤモンドとの間のエッチング速度比を制御できるので、マスク側面の傾斜角が任意のマスクを用いて、ダイヤモンド突起の円錐の頂角を制御できる。また、本発明者らの実験によれば、レジストマスクを用いて SiO_2 をエッチングしにくいいため強いてエッチングすると SiO_2 のマスク側面の傾斜が大きくなり過ぎることがわかった。このダイヤモンド突起は、下記の事項のためエミッタとして利用し難いものとなる：ダイヤモンドに対する横方向のエッチング速度が早過ぎる；この大きなエッチング速度のため、高く且つ径が小さいダイヤモンド突起は形成されない；形成されたダイヤモンド突起の頂角が非常に大きい（例えば44度以上）。このようなことから、頂角が小さいダイヤモンド突起を形成できるシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜はマスク材料として好適である。

実施例 1

[0058] 研磨によって数nm以下に平坦化した高圧合成単結晶ダイヤモンド基板(100)およびCVD多結晶ダイヤモンドウェハー基板を用意し、電子線リソグラフィ用レジスト塗布を行い、電子線露光を行い、逆テーパー形の穴を形成した(図1の(a)部参照)。その上にAu、Mo、PtおよびAlのいずれかから成る金属膜を蒸着し、その後レジストを除去し、金属膜をリフトオフした(図1の(c)部参照)。これをマスクとして、ダイヤモンドをエッチングすると、図4の(a)部および図4の(b)部に示すような非常に鋭角なダイヤモンドができた。図4の(a)部は、円錐台マスクによって形成された形状、あるいは円錐マスクによって形成し、マスク材料がなくなる前にエッチングをストップして形成された形状の突起を示す。図4の(b)部は、円錐マスクの最後までエッチングし、尖らせた形状の突起を示す。この実験によれば、非常に微細な尖鋭突起を形成できた。材料の違いに依って、突起の角度が異なるが、ほぼ同様な形状の突起が形成できた。図5は、メタルの種類および形成された形状に関するまとめを示す。

[0059] 同じような形状のマスクの突起ができたので、ダイヤモンド突起も精度のバラツキが少ないものができた。マスクが残っているまま途中でエッチングを止めると、先端径は大きい、高さバラツキの非常に少ない(基板のラフネスに対応する程度の)突起を形成することができた。

[0060] エッチングされた表面が単結晶基板の方が平坦である点を除いて、単結晶基板お

よび多結晶ウェハー基板といった基板の違いに依る突起の違いはない。

実施例 2

- [0061] 研磨によって数nm以下に平坦化した高压合成単結晶ダイヤモンド基板(100)、CVD多結晶ダイヤモンドウェハー基板およびSiC基板を用意する。これらの基板に、それぞれ、不活性ガス、窒素をイオン注入を行った試料を作製した。また、これらの試料の一部を、真空中で高温アニール(1500℃、1800℃)で処理し、これらの試料の残りを、イオン注入を行わない試料を高温中で処理した。いずれの表面にもグラファイトと思われる導電性の黒い層が形成できた。それらの試料上に実施例1と同じ方法で突起形状マスクを形成した。これをマスクとして、炭素系材料をエッチングすると、図4の(a)部、図4の(b)部に示すような非常に鋭角な炭素系材料の突起ができた。エッチングによって表面の炭素系材料が除去されたので、再度同じ方法で、導電性の炭素系材料を形成した。一部にはメタル(Al)を被覆して形成した。図6は、得られた試料と電子放出特性のまとめを示す。図6に示されるように、測定結果より導電性の炭素系材料の突起があるものとなないもので、明らかに電子放出特性に違いが現れ、突起の形成が重要であることがわかった。尚、図6においては(A)～(G)欄が、導電性炭素系材料形成、突起形成、導電性炭素系材料形成を行った試料、(H)欄が、導電性炭素系材料形成、突起形成、Al被覆(先端露出)を行った試料を示している。また、電極間隔は100 μ mである。

実施例 3

- [0062] 研磨によって数nm以下に平坦化した高压合成単結晶ダイヤモンド基板(100)およびCVD多結晶ダイヤモンドウェハー基板を用意し、電子線リソグラフィ用レジスト塗布を行い、電子線露光を行い、逆テーパー型の穴を形成した(図1の(a)部参照)。その上にSiO₂を原料としてEB蒸着法でSiO_x膜を蒸着し、その後レジストを除去し、SiO_x膜をリフトオフした(図1の(c)部参照)。SiO_x膜の組成は、SiO_x膜に酸素ガスを微量導入した場合はSiO₂に近いが、不活性ガス中あるいは高真空中の処理した場合、膜の酸素組成が少ない。組成は図7に示されている。このマスクを用いてダイヤモンドをエッチングすると、非常に鋭角な先端を有するダイヤモンド柱ができた。実施例1のように金属マスクでなくても、ダイヤモンド突起のできることが確認できた。SiO_x

膜のxの組成によって突起のアスペクト比や角度を制御できることがわかった。図7はこの形状を示している。このマスクを用いた場合も、単結晶基板および多結晶ウェハー基板といった基板の差に依る突起の大きな違いはない。

実施例 4

[0063] 研磨によって数nm以下に平坦化した高压合成単結晶ダイヤモンド基板(100)およびCVD多結晶ダイヤモンドウェハー基板を複数用意し、各基板上に、CVD又はスパッタリングにて、シリコン系窒化酸化膜(SiON膜)又はシリコン系窒化膜(SiN膜)を成膜(膜厚は0.2〜1.0 μ m)する。次いで、該膜上にフォトリソグラフィーまたは電子線露光にてレジストパターンを形成した。比較のための試料として、シリコン酸化膜(SiO₂膜)を基板上に形成し、その上にレジストパターンを形成した試料も作製した。また、上記の基板と異なるカーボンナノチューブ(CNT)/SiC基板といった炭素系材料基板を用意し、この基板上にもSiON膜を形成し、該膜上にレジストパターンを形成した。次に、レジストのマスクを用いて、CF₄、CHF₃、C₂F₆、SF₆ガスなどでSiON膜、SiN膜、及びSiO₂膜をそれぞれエッチングし、基板をエッチングするためのマスクを形成した。いずれのガスを用いた場合でも、SiON膜及びSiN膜から精度よく円柱ドット状のマスクを形成することができた。しかし、SiO₂膜から精度良い円柱ドット状を形成することは困難であった。

[0064] そして、円柱ドット状のマスクを用いてダイヤモンドウェハー基板及びCNT/SiC基板をエッチングした。SiN膜又はSiON膜から成るマスクを用いて、O₂及びCF₄ガス(CF₄/O₂=1%)によるRIE(電力密度0.04〜0.05W/mm²、圧力:1〜5Pa)によって基板をエッチングすると、図8の(a)部〜図8の(c)部及び図9に示すような非常に微細で尖鋭な(先端径 \leq 50nm)円錐状の炭素系材料突起を形成できた。なお、図8の(a)部は、所定の配置規則に従って並んだ複数の炭素系材料突起を示すSEM写真を示し、この炭素系材料突起構造はマスクとしてSiN_{1.3}を用いて形成される。図8の(b)部は、図8の(a)部の複数の炭素系材料突起のうちの一つを拡大したSEM写真を示す。図8の(c)部は、図8の(b)部の炭素系材料突起の先端部分を更に拡大したSEM写真を示す。図9は、マスクとしてSiO_{0.2}N_{0.6}を用いて形成された炭素系材料突起を示すSEM写真を示す。これらの結果によれば、非常に微細な尖鋭突

起を形成できた。また、同一基板上の個々の突起はほぼ同じ形状となり、また、突起高さの均一性が $\pm 5\%$ 以内となり、高さバラツキが少ない高精度の炭素系材料突起を形成できた。なお、形成されたダイヤモンド突起は、エッチングする際にレジストマスクがエッチングされていたか残っていたかに依存せず同様の形状である。

[0065] 他方、マスクとして SiO_2 を用いた場合には、図10に示すような鋭くないダイヤモンド突起しか形成できなかった。なお、図10は、マスクとして SiO_2 を用いて形成されたダイヤモンド突起を示すSEM写真を示す。

[0066] 図11の(J)～(U)欄は、本実施例におけるマスクの材料組成と、マスクの材料組成を用いて形成された炭素系材料突起の最大径(突起サイズ)、先端径、頂角(頂点における角度)、突起高さの均一性、エミッタの電流密度、及び突起密度(エミッタ密度)を示す。図11から、マスク材料のSiが微量でも窒化されることによって、頂角が 39° 以下の尖鋭な炭素系材料突起が形成されやすくなることが理解される。また、この尖鋭な炭素系材料突起では、先端径が 50nm 以下と小さく、電流密度も大きくなる。尖鋭な炭素系材料突起は高密度($4\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上)のエミッタの形成を可能にしておき、高密度のエミッタは高電流密度を得やすい。また、突起高さの均一性(それぞれの突起の高さの誤差範囲)が $\pm 5\%$ 以下と小さくできる。

実施例 5

[0067] 実施例4と同様な方法で、ダイヤモンド基板にダイヤモンド突起を形成した。その際、ダイヤモンドをエッチングするために、図12に示されるエッチング条件(1)～(4)を用いると共に SiN 膜及び SiON 膜のそれぞれを用いて、ダイヤモンド突起を形成した。図12において、例えば条件(1)では、エッチングガスに占める O_2 ガス割合を 98% とし、 CF_4 ガス割合を 2% とし、 Ar ガス割合を 0% とし、印加電力を 200W とし、圧力を 2Pa としている。図12に示すように、 O_2 及び CF_4 ガス($\text{CF}_4/\text{O}_2 = 1\sim 10\%$)を用いたRIE(電力密度 $0.04\sim 0.05\text{W}/\text{mm}^2$ 、圧力: $1\sim 20\text{Pa}$)によってダイヤモンド基板をエッチングすると、非常に鋭角な円錐状のダイヤモンドの突起を形成できた。また、実施例4と同様に、突起高さのバラツキが少ない高精度のダイヤモンド突起を形成できた。

[0068] 図13は、マスク材料と、ダイヤモンド突起の先端径、頂角(頂点角度)、突起高さの

均一性、及びエミッタの電流密度を示す。これらのダイヤモンド突起は、マスク材料($\text{SiN}_{1.3}$ 又は $\text{SiO}_{0.5}\text{N}_{0.6}$)とエッチング条件(1)〜(4)との組み合わせを用いて形成された。図13から、マスク材料とエッチング条件との組み合わせを選択することによって、ダイヤモンド突起の頂角が制御でき、エミッタの電子放出特性(電流密度)を望ましい特性にできることが理解される。また、頂角が小さいほどエミッタ電流密度も大きくなる傾向が示された。なお、本実施例におけるエミッタ密度は、図13に示したマスク材料及びエッチング条件の組み合わせのそれぞれにおいて、これまでと同じ4個/ μm^2 である。

[0069] 好適な実施の形態において本発明の原理を図示し説明してきたが、本発明は、そのような原理から逸脱することなく配置および詳細において変更され得ることができることは、当業者によって認識される。したがって、請求の範囲およびその精神の範囲から来る全ての修正および変更権利を請求する。

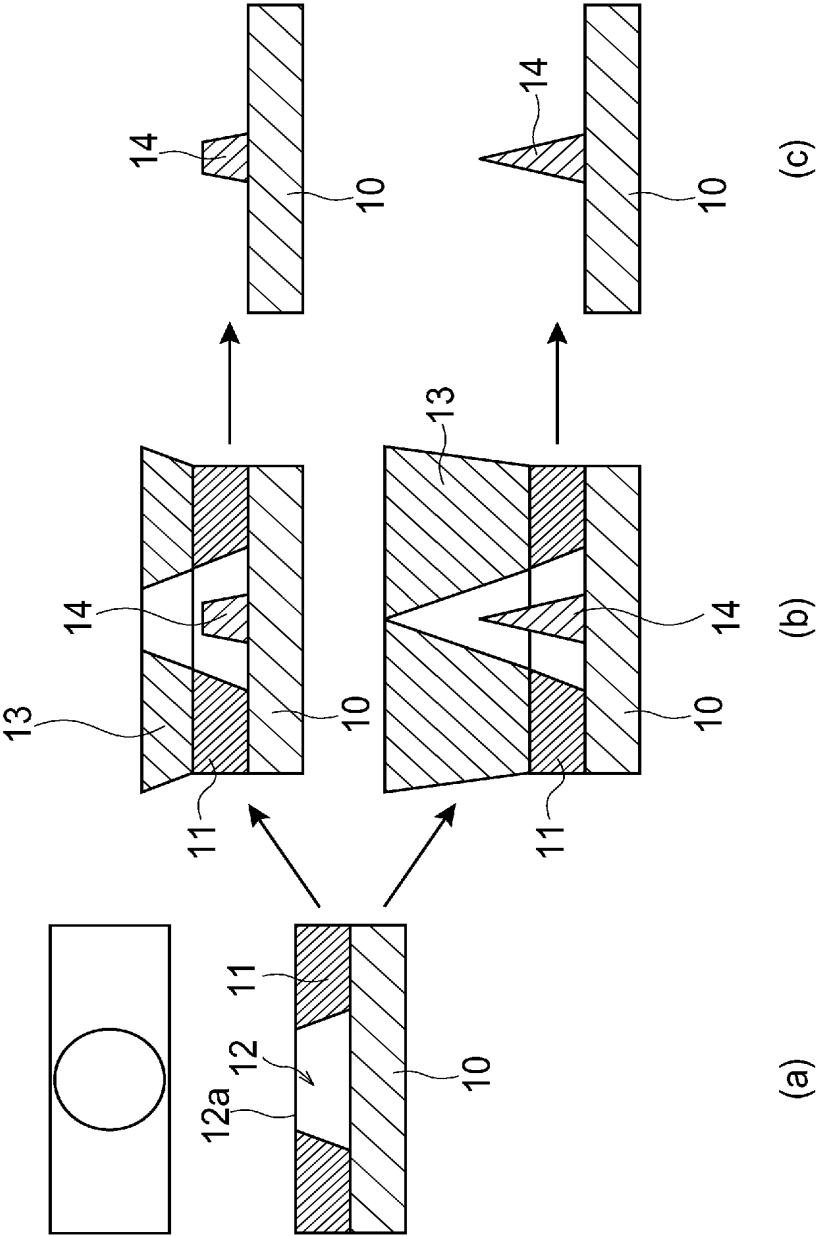
請求の範囲

- [1] 炭素系材料基板上にレジストを塗布する工程と、
 当該塗布したレジストに、所定の配置規則に従って配列された穴を形成する工程であって、該穴は、該穴の開口部から該穴の底に向かって逆テーパになる壁面を有しており、
 前記炭素系材料基板上にマスク材料を蒸着し、前記穴の内部にマスク蒸着物を形成する工程と、
 前記レジスト上に蒸着されたマスク材料を前記レジストと共にリフトオフする工程と、
 前記マスク蒸着物をマスクとして用いて前記炭素系材料基板をエッチングし、炭素系材料突起を形成する工程と
 を含む炭素系材料突起の形成方法。
- [2] 前記炭素系材料突起の個々の投影径は300nm以下であり、前記炭素系材料突起の密度は4個／ μm^2 以上であることを特徴とする請求項1に記載の炭素系材料突起の形成方法。
- [3] 各炭素系材料突起は円錐状であることを特徴とする請求項1又は2に記載の炭素系材料突起の形成方法。
- [4] 炭素系材料基板上に、シリコン系窒化物(SiN_x : $0 < x < 1.33$)又はシリコン系窒化酸化物(SiO_xN_y : $0 < x < 2$, $0 < y < 1.3$)からなる膜を形成する工程と、
 前記炭素系材料基板上に形成された前記膜上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィー又は電子線露光によってドット状のパターンを有するレジストマスクを形成し、前記レジストマスクを用いて前記膜を加工する工程と、
 前記加工された膜を含むエッチングマスクを用いて前記炭素系材料基板をエッチングし、炭素系材料突起を形成する工程と
 を含むことを特徴とする炭素系材料突起の形成方法。
- [5] 所定の配置規則に従って並んでいる複数の炭素系材料突起を含む炭素系材料突起構造であって、
 前記炭素系材料突起の突起密度が4個／ μm^2 以上であり、
 該突起先端は該突起根元に比べて細くなっていることを特徴とする炭素系材料突起

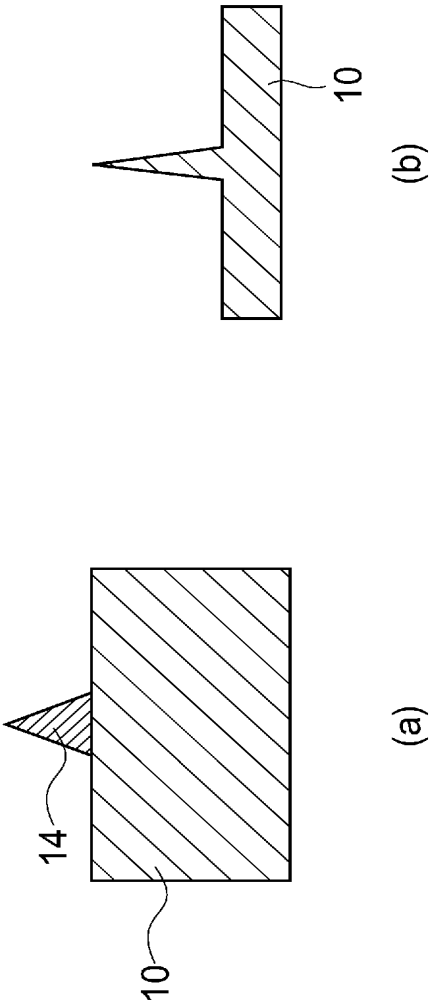
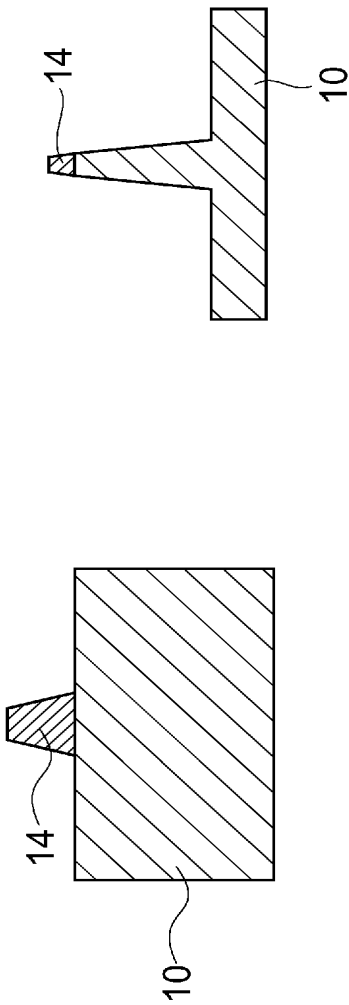
起構造。

- [6] 所定の配置規則に従って配列された複数の炭素系材料突起を含み、各炭素系材料突起は略円錐状を有しており、各炭素系材料突起の頂角が39度以下であることを特徴とする炭素系材料突起構造。
- [7] 各炭素系材料突起の先端径が50nm以下であり、
前記炭素系材料突起の突起高さの均一性が±5%以内であることを特徴とする請求項6記載の炭素系材料突起構造。
- [8] 前記炭素系材料突起の突起密度が4個／ μm^2 以上であることを特徴とする請求項6又は7に記載の炭素系材料突起構造。

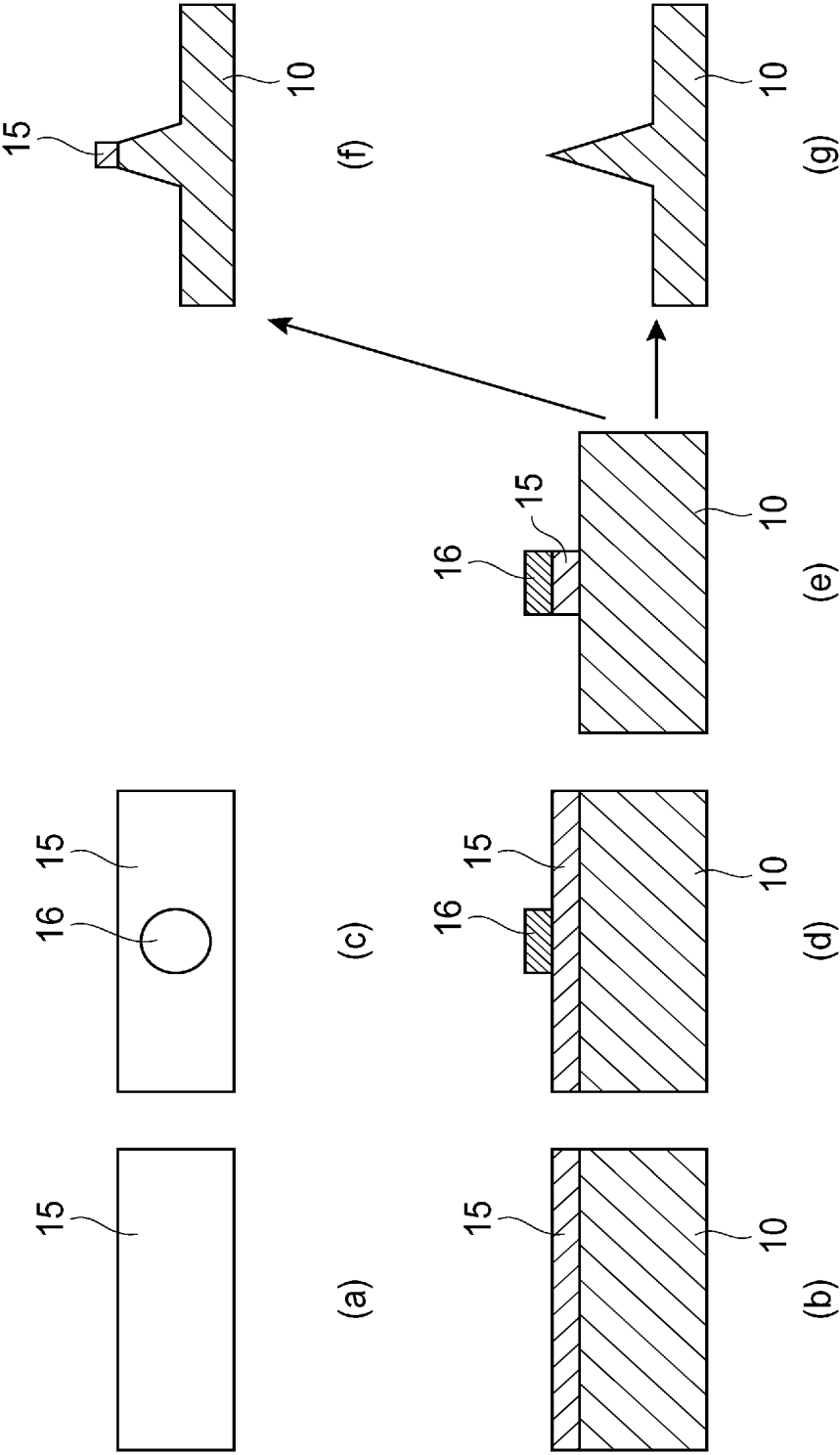
[図1]



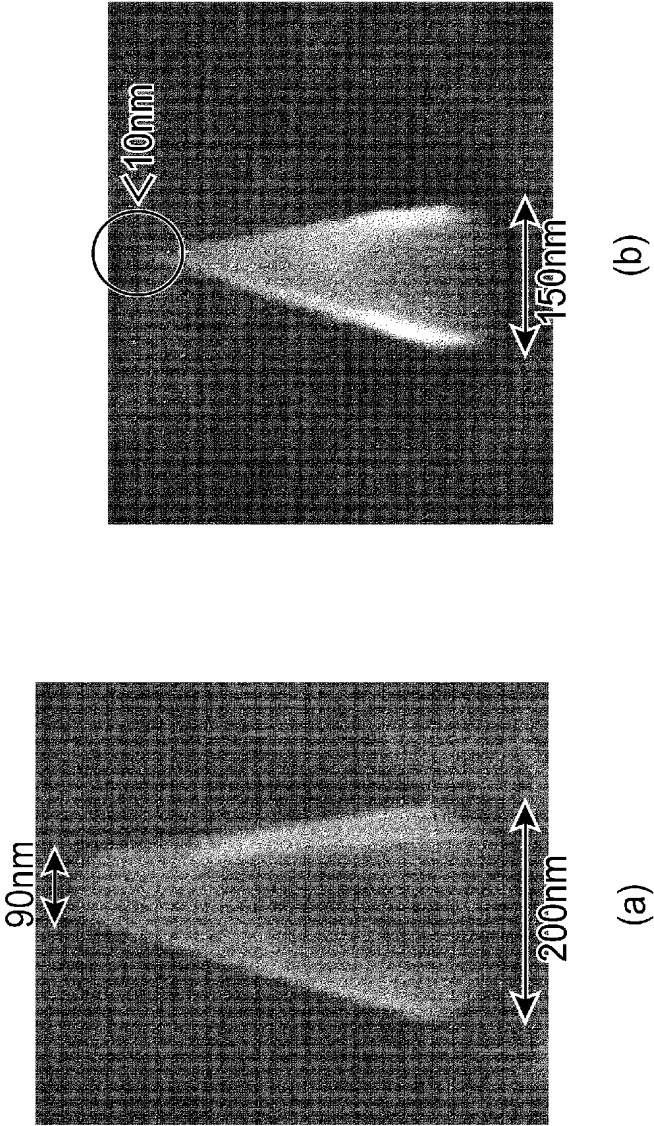
[図2]




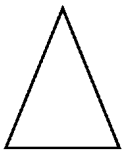


[図3]



[図4]





[図5]

	Au	Mo	Pt	Al
突起形状				
先端突起角度(度)	30	40	15	10
アスペクト比	4	2.5	4	5

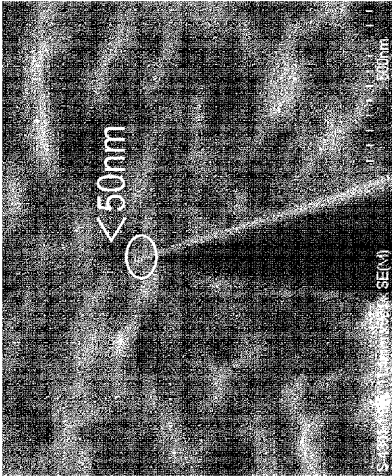
[図6]

	試料の形成方法	平板試料の しきい値電圧	突起試料の しきい値電圧
(A)	ダイヤモンドへNイオン注入(150keV 、 10^{15}cm^{-2})試料	$>3\text{kV}$	1000V
(B)	ダイヤモンドへArイオン注入(150keV ： 10^{15}cm^{-2})試料	$>3\text{kV}$	1100V
(C)	ダイヤモンドへArイオン注入(150keV ： 10^{15}cm^{-2})後、 真空アニール 1500°C の試料	$>3\text{kV}$	800V
(D)	ダイヤモンドを真空アニール 1500°C の試料	$>3\text{kV}$	1000V
(E)	ダイヤモンドを真空アニール 1800°C の試料	$>3\text{kV}$	900V
(F)	Siを 1800°C の真空アニール試料	$>3\text{kV}$	1000V
(G)	SiCへArイオン注入(150keV ： 10^{15}cm^{-2})後、 1800°C の真空アニール試料	$>3\text{kV}$	900V
(H)	ダイヤモンドへArイオン注入(150keV ： 10^{15}cm^{-2})後、 真空アニール 1500°C の試料	$>3\text{kV}$	800V

[図7]

	SiOx X= 1.5	SiOx X=1.9
ダイヤ突起形状		
先端突起角度(度)	20	10
アスペクト比	2.0	4

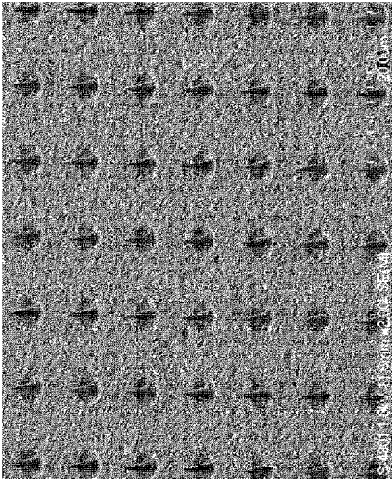
[図8]



(c)

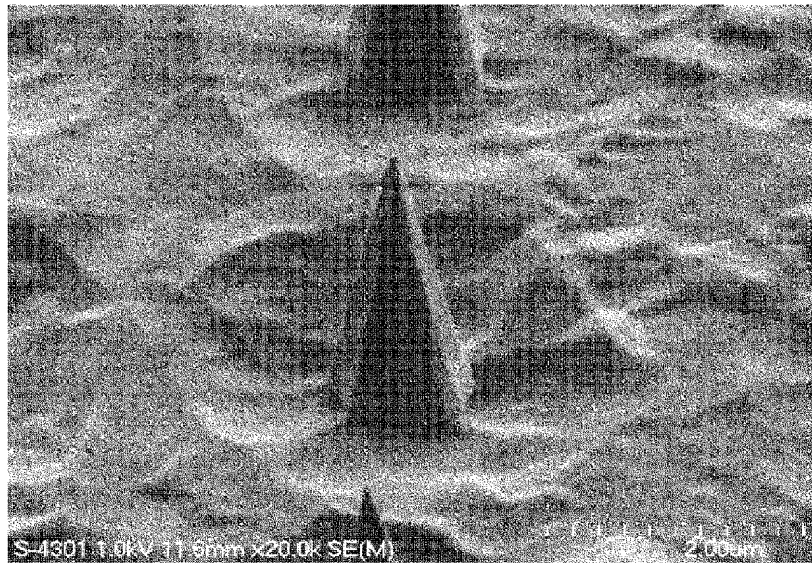


(b)

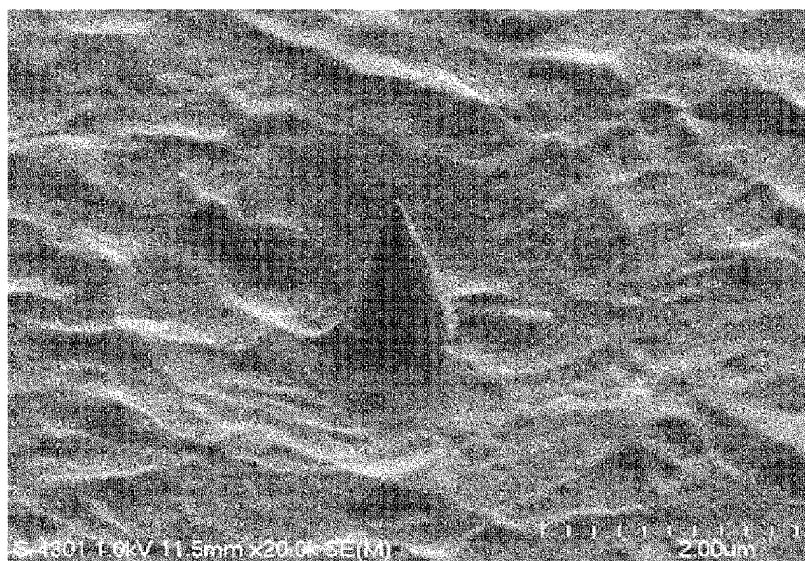


(a)

[図9]



[図10]



[図11]

	マスク材料 (CVD法で形成)	突起サイズ	突起 先端径	頂点角度	均一性	突起試料の 電流密度	エミッタ密度
ダイヤモンド							
(J)	SiN _{1.3}	300nm	~30nm	32°	±2%	130mA/mm ²	4個/μm ²
(K)	SiN _{0.5}	800nm	~40nm	30°	±3%	20mA/mm ²	0.6個/μm ²
(L)	SiN _{0.5}	300nm	~40nm	30°	±3%	130mA/mm ²	4個/μm ²
(M)	SiO _{0.5} N _{0.6}	300nm	~30nm	25°	±5%	150mA/mm ²	4個/μm ²
(N)	SiO _{1.3} N _{0.3}	300nm	~30nm	28°	±4%	140mA/mm ²	4個/μm ²
(O)	SiO _{0.2} N _{0.6}	300nm	~30nm	28°	±4%	130mA/mm ²	4個/μm ²
(P)	SiO _{1.3} N _{0.1}	800nm	~40nm	30°	±3%	30mA/mm ²	0.6個/μm ²
(Q)	SiO _{1.3} N _{0.1}	300nm	~30nm	30°	±3%	130mA/mm ²	4個/μm ²
(R)	SiO _{1.9} N _{0.05}	800nm	~50nm	39°	±5%	15mA/mm ²	0.6個/μm ²
(S)	SiO ₂	800nm	~80nm	44°	±10%	5mA/mm ²	0.6個/μm ²
(T)	SiO ₂	300nm	形成不能	—	—	—	4個/μm ²
CNT/SiC							
(U)	SiO _{1.3} N _{0.1}	300nm	<40nm	25°	±5%	100mA/mm ²	4個/μm ²

[図12]

エッチング 条件	O2 ガス	CF4 ガス	Ar ガス	パワー(W)	圧力(Pa)
(1)	98%	2%	0%	200	2
(2)	98%	2%	0%	50	2
(3)	90%	10%	0%	200	20
(4)	49%	1%	50%	200	2

[図13]

加工材料	マスク材料 (CVD法で形成)	エッチング 条件	先端径	頂点角度	均一性	エミッタの 電流密度
ダイヤモンド	$\text{SiN}_{1.3}$	(1)	~30nm	32°	±2%	130mA/mm ²
ダイヤモンド	$\text{SiN}_{1.3}$	(2)	~30nm	20°	±4%	170mA/mm ²
ダイヤモンド	$\text{SiN}_{1.3}$	(3)	~40nm	39°	±3%	100mA/mm ²
ダイヤモンド	$\text{SiN}_{1.3}$	(4)	~40nm	35°	±5%	130mA/mm ²
ダイヤモンド	$\text{SiO}_{0.5}\text{N}_{0.6}$	(1)	~30nm	25°	±5%	150mA/mm ²
ダイヤモンド	$\text{SiO}_{0.5}\text{N}_{0.6}$	(2)	~30nm	19°	±4%	200mA/mm ²
ダイヤモンド	$\text{SiO}_{0.5}\text{N}_{0.6}$	(3)	~40nm	35°	±4%	120mA/mm ²
ダイヤモンド	$\text{SiO}_{0.5}\text{N}_{0.6}$	(4)	~30nm	38°	±5%	110mA/mm ²

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01J9/02, B82B3/00, G01N13/16, H01J1/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01J9/02, B82B1/00-3/00, H01J1/30-1/316, G01N13/10-13/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-15012 A (NEC Corp.), 19 January, 2001 (19.01.01), Par. Nos. [0015] to [0020]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	5 6-8
Y	JP 2000-188388 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full text; all drawings & US 2004/0079962 A1	6-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June, 2005 (20.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005408

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-36967 A (Micron Technology, Inc.), 06 February, 1996 (06.02.96), Par. No. [0013] & US 5302238 A & US 5391259 A & US 5753130 A & US 6080325 A & US 6126845 A & US 6165374 A & US 6423239 B1 & DE 19501387 A1	7
Y	JP 7-94077 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 April, 1995 (07.04.95), Par. Nos. [0035] to [0045]; Figs. 2 to 4 & EP 0645793 A2 & US 5552613 A	4
Y	JP 8-195165 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 30 July, 1996 (30.07.96), Par. No. [0006]; Fig. 1 (Family: none)	4
A	JP 2000-215788 A (NEC Corp.), 04 August, 2000 (04.08.00), Full text; all drawings & EP 1003196 A1 & KR 2000/035592 A	1-3
A	JP 7-29483 A (Kobe Steel, Ltd.), 31 January, 1995 (31.01.95), Full text; all drawings (Family: none)	4
A	JP 2002-150922 A (Sony Corp.), 24 May, 2002 (24.05.02), Par. No. [0093] & US 2002/0079802 A1 & CN 1348197 A	5-8
A	JP 10-312735 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 November, 1998 (24.11.98), Full text; all drawings & US 6184611 B1 & US 6267637 B1 & EP 0865065 A1	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005408

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions relating to claims 1-8 includes four inventions as depicted below. Since these inventions do not have technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, these inventions are not considered to be linked as to form a single general inventive concept.

The inventions relating to claims 1-3 relates to a method for forming a carbonaceous material protrusion by forming a mask by using a resist having a reversely tapered wall plane, lifting off a mask material on the resist with the resist, and etching a carbonaceous material board by using the mask inside a hole. (Continued to extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005408

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention relating to claim 4 relates to a method for forming the carbonaceous protrusion by processing a silicon nitride formed on the carbonaceous material board or a film formed of the silicon oxynitride by using a resist mask having a dot-shaped pattern, etching the carbonaceous material board by using the processed film to form the carbonaceous protrusion.

The invention relating to claim 5 relates the carbonaceous material protruding structure, which has a protrusion density of 4 pieces/ μm^2 or more, and has a protrusion leading edge which is narrower than the protrusion base.

The inventions relating to claims 6-8 relates to the carbonaceous material protruding structure, which is substantially cone-shaped and has an apex angle of 39 degrees or less.

第IV欄 要約（第1ページの5の続き）

ダイヤモンド基板（10）上にレジスト（11）を塗布する工程と、当該塗布したレジスト（11）に所定の配置規則に従って穴（12）を開け、その穴（12）の壁（12b）は開口部（12a）から奥側に向かって逆テーパーになるように加工する工程と、開口部（12a）側からマスク材料を蒸着し、穴（12）の内部にマスク蒸着物（14）を形成する工程と、レジスト（11）上に蒸着されたマスク材料（13）をレジスト（11）と共にリフトオフする工程と、マスク蒸着物（14）をマスクとしてダイヤモンド基板（10）をエッチングし、炭素系材料突起を形成する工程とを含む炭素系材料突起構造の形成方法。

本発明により、突起先端が微小で突起先端が鋭角となり、突起のアスペクト比が高く、突起以外の基板面は平坦となるための炭素系材料突起構造の形成方法及び炭素系材料突起構造を提供することができる。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01J9/02, B82B3/00, G01N13/16, H01J1/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01J9/02, B82B1/00-3/00, H01J1/30-1/316, G01N13/10-13/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-15012 A (日本電気株式会社) 2001.01.19 【0015】-【0020】、図1-3 (ファミリーなし)	5 6-8
Y	JP 2000-188388 A (株式会社豊田中央研究所) 2000.07.04 全文、全図 & US 2004/0079962 A1	6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.2005

国際調査報告の発送日

05.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 剛

2G

9806

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-36967 A (マイクロン・テクノロジー・インコーポレイテッド) 1996. 02. 06 【0013】 & US 5302238 A & US 5391259 A & US 5753130 A & US 6080325 A & US 6126845 A & US 6165374 A & US 6423239 B1 & DE 19501387 A1	7
Y	JP 7-94077 A (住友電気工業株式会社) 1995. 04. 07 【0035】 - 【0045】、図2-4 & EP 0645793 A2 & US 5552613 A	4
Y	JP 8-195165 A (沖電気工業株式会社) 1996. 07. 30 【0006】、図1 (ファミリーなし)	4
A	JP 2000-215788 A (日本電気株式会社) 2000. 08. 04 全文、全図 & EP 1003196 A1 & KR 2000/035592 A	1-3
A	JP 7-29483 A (株式会社神戸製鋼所) 1995. 01. 31 全文、全図 (ファミリーなし)	4
A	JP 2002-150922 A (ソニー株式会社) 2002. 05. 24 【0093】 & US 2002/0079802 A1 & CN 1348197 A	5-8
A	JP 10-312735 A (住友電気工業株式会社) 1998. 11. 24 全文、全図 & US 6184611 B1 & US 6267637 B1 & EP 0865065 A1	1-8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-8に係る発明は以下に記載するとおり4つの発明を含み、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

請求の範囲1-3に係る発明は、逆テーパーになる壁面を有するレジストを用いてマスクを形成し、レジスト上のマスク材料をレジストと共にリフトオフし、穴の内部のマスクを用いて炭素系材料基板をエッチングして炭素系材料突起を形成する方法に関するものである。

（特別ページへ続く）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第III欄の続き

請求の範囲4に係る発明は、炭素系材料基板上に形成されたシリコン窒化物又はシリコン窒化酸化物からなる膜をドット状パターンを有するレジストマスクにより加工し、当該加工した膜を用いて炭素系材料基板をエッチングして炭素系材料突起を形成する方法に関するものである。

請求の範囲5に係る発明は、突起密度が4個/ μm^2 以上であり、突起先端は該突起根本に比べて細くなっている炭素系材料突起構造に関するものである。

請求の範囲6-8に係る発明は、略円錐状を有し、頂角が39度以下である炭素系材料突起構造に関するものである。